

明 細 書

ポリウレタン塗料用硬化剤およびその製造方法

技術分野

本発明は、2液型のポリウレタン塗料用硬化剤およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、バンパーのような自動車用の樹脂成形品、自動車用以外の樹脂成形品や建築外装材等に使用される、硬化塗膜が特に低温時の機械的特性に優れしており、良好な伸展性を有し、硬化塗膜を形成することができる2液型のポリウレタン塗料用硬化剤およびその製造方法に関する。

背景技術

近年、自動車のバンパーに代表されるように、衝撃吸収能を付与することにより安全性を向上させる目的から、また、軽量化などの目的から、鋼材の替わりに各種の樹脂成形品が自動車用部品として採用されている。しかしながら、一般に樹脂成形品は屋外暴露による老化、すなわち、経時的変色や物性低下が避けられない。従って、老化防止性、傷つき防止性および美粧性等の観点から表面塗装が要求される。この場合、塗料に要求される性能としては、自動車が使用されるあらゆる環境に耐えるものが求められる。すなわち、被塗装物である樹脂成形品が有する可とう性、衝撃復元力、剛性を損なうことなく、-30℃程度までの低温下における良好な可とう性、耐衝撃性、被塗装物に対する密着性等の諸物性及び優れた耐候性を有する硬化塗膜を形成することができる塗料が要求される。

また建築用外装材についても、自動車用部品と同様に厳しい気象条件に曝されるので上記とほぼ同様な物性が要求される。このような要求物性を満たすものとしては、例えば特公昭48-32568号公報等に開示されているような末端水酸基を有するポリウレタン樹脂をアミノプラスチック樹脂で架橋して硬化させる1液

型の焼付型ポリウレタン塗料が知られている。しかしながら、この1液型の焼付型ポリウレタン塗料は焼付温度が高く、また低温時の可とう性が乏しいという欠点を有している。この公報においては、酸触媒を加えることにより硬化温度を低下させる試みも開示されているが、触媒を添加した場合でも110～120℃の温度で30分以上の焼付時間が必要であり、さらに、塗料の貯蔵安定性が悪くなるため、ゲル化等の好ましくない現象が起こりやすいという問題がある。

さらに、特開昭58-32662号公報には自動車用の外装鋼板の補修に用いられる2液型ポリウレタン塗料に対して第3成分である軟質成分として水酸基を有するポリカプロラクトンポリオールを加えて硬化塗膜に弹性を付与する方法が開示されている。この方法は鋼材からなる自動車用外板およびバンパーのような樹脂製部品の補修を同時に行う際に外板用塗料と、樹脂製部品用塗料を別々に準備する必要がなく、自動車外板用の塗料における主剤および硬化剤に第3成分の所定量を添加配合するだけでよいという簡便さを有してはいる。しかしながら、この場合においても、塗料を適正なNCO/OH当量比に調整するためには、主剤/硬化剤の比を第3成分の添加量に応じて変更しなければならないという煩わしさがあり、さらに、配合ミスがあった場合、得られる塗膜物性への影響が大きいため、主剤、硬化剤、および添加剤の3成分の配合比を厳密に管理しなければならない等の作業面での煩わしさも問題となる。

また、鋼材からなる自動車用外板の補修に用いられる塗料から形成される硬化塗膜には硬さが要求されており、主剤としては、通常、比較的ガラス転移点(Tg)の高いアクリル樹脂が用いられている。さらに、硬化剤には、例えばヘキサメチレンジイソシアネートから得られるピュレットアダクト、トリメチロールプロパンアダクト、イソシアヌレート体などがあり、市販されているものとして、デュラネート24A-90CX [旭化成工業(株) 製、商品名]、コロネートH-LおよびコロネートEH [いずれも日本ポリウレタン(株) 製、商品名]などがある。

これらの硬化剤はいずれもNCO含有量が高く、同一分子内のNCO間の距離の短いポリイソシアネートである。このため、第3成分として軟質成分を添加しても硬化塗膜中の架橋構造の中に剛直な部分が残り、塗膜全体として弾性を増大させようとすると、多量の軟質成分を加えねばならず、硬さや強度が不十分で、かつ、耐候性に劣った硬化塗膜しか得られないという問題が生じる。さらに、第3成分として添加される軟質成分に含まれる水などの不純物の硬化塗膜への影響が大きく、硬化塗膜の性能低下を生じ易いという問題が生じる。

また、特公平6-70120号公報には直鎖または分岐を有するアルキノレ鎖からなる分子量400~1500のポリエステルポリオールに過剰のポリイソシアネート化合物を反応させた後に過剰のポリイソシアネート化合物を除去して得られた塗料用硬化剤が開示されている。しかしながら、分岐を有するアルキノレ鎖からなるポリエステルポリオールを使用して得られた塗料から形成された硬化塗膜は可とう性を有しているものの、機械的特性、特に耐摩耗性が低下するという問題がある。

さらに、特開昭61-28518号公報には、脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートと単独の環状ラクトン化合物から得られる数平均分子量が500~1500のポリカプロラクトンジオールまたはトリオールとを組合せたウレタンプレポリマーを開発することにより、従来から用いられている金属用ポリウレタン塗料の主剤あるいは、同じような種類の比較的ガラス転移点の高いアクリルポリオールよりなる主剤をそのまま用い、第3成分を特に添加しない2成分系塗料を配合することにより、伸展性を有し、かつ低温での可とう性、耐水性、耐候性に優れた塗料組成物を得る技術が開示されている。

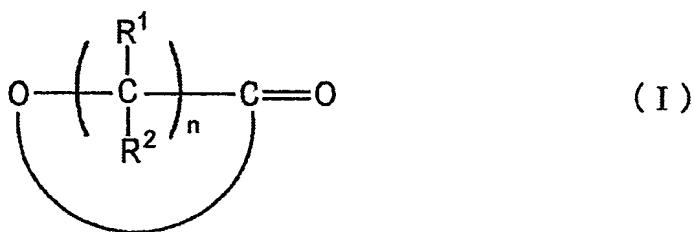
しかしながら、特開昭61-28518号公報に開示されているような単独のラクトン化合物から得られたポリカプロラクトンジオールまたはトリオールを使用してポリウレタン塗料用硬化剤を調製すると、ポリカプロラクトンは結晶性が高く、特に、2官能のポリカプロラクトンにおいては分子量500以上のものは

常温で結晶化し、3官能のポリカプロラクトンにおいても分子量800を超えると結晶化する傾向が強くなり、得られるポリウレタン硬化剤が白濁したり、固化したりする問題がある。

本発明者らは、上記の諸問題を解決するために、鋭意検討した結果、異なる2種類以上の環状ラクトン化合物を用いて製造した共重合ラクトンポリオールと脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートよりなるプレポリマーであるポリウレタン塗料用硬化剤を使用することにより、上記問題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

発明の開示

すなわち、本発明の第1は、脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートと分子内に少なくとも2個の活性水素基を有するポリエステルポリオールとをNCO/OH当量比5～20で反応させ、次いで、未反応の脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートを除去するポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法において、前記ポリエステルポリオールが少なくとも2個の活性水素基を有する低分子量化合物を開始剤として下記一般式(I)



(式中、n個の各R¹およびR²は互いに同一または異なっていてもよく、Hまたは炭素数1～4のアルキル基を表し、3≤n≤7である。)

で表される環状ラクトン化合物の少なくとも2種類を開環共重合させて得られる混合ラクトンポリオールを使用することを特徴とするポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法を提供する。また、本発明の第2は、前記一般式(I)で表される環状

ラクトン化合物が ε -カプロラクトンおよび δ -バレロラクトンであり、その割合がモル比で80/20~20/80である上記発明1に記載のポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法を提供する。さらに、本発明の第3は、前記共重合ラクトンポリオールの分子量が500~3000である上記発明1または2に記載のポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法を提供する。さらに、本発明の第4は、前記開始剤がエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、およびペンタエリスリトールからなる群から選ばれる少なくとも1種類からなる上記発明1から3のいずれかに記載のポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法を提供する。加えて、本発明の第5は、上記発明1から4のいずれかに記載の製造方法で得られたポリウレタン塗料用硬化剤を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

本発明のポリウレタン塗料用硬化剤と従来から用いられている金属用ポリウレタン用主剤あるいは比較的ガラス転移点の高いアクリルポリオールよりなる塗料組成物は、第3成分を特に添加しない2成分系で、伸展性を有し、かつ低温での可とう性、耐水性、耐候性に優れた塗膜を得ることができる。

本発明において使用される脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートとしては、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアネートシクロヘキサン等を挙げることができる。

また、本発明のポリウレタン塗料用硬化剤の原料として用いることができるポリオールは異なる2種類以上の環状ラクトン化合物を用いて製造した共重合ポリエステルである共重合ラクトンポリオールである。

本発明における共重合ラクトンポリオールの数平均分子量は500～3,000であることが好ましい。数平均分子量が500未満では、形成された硬化塗膜において機械的強度、特に低温での屈曲性や耐衝撃性、光沢保持率が充分ではなく、数平均分子量が逆に3,000を超えると共重合ラクトンポリオールおよび得られる硬化剤の粘度が高くなり作業性が悪くなるだけでなく、硬化塗膜における光沢保持率が悪くなり、塗膜の硬度（例えば、鉛筆硬度）が低下する。

本発明におけるように、2種類以上の異なる環状ラクトン化合物を使用することにより、単独で使用するよりは得られる共重合ラクトンポリオールの結晶性が乱れるため、同じ分子量でも粘度が低くなることが推定される。従って、幅広い範囲の分子量を有するラクトンポリオールを使用することが可能となる。

ところで、両末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー用の長鎖のポリオールとしては、従来、ポリエステル系ポリオールまたはポリエーテル系ポリオールが主として使用されている。ポリエステル系ポリオールとしてはエチレングリコール、1,4-ブチレングリコール又は1,6-ヘキサンジオール等とアジピン酸から合成されるポリエステルポリオールが一般に使用されている。しかしながら、ポリエステルポリオールと脂肪族または脂環族ジイソシアネートから合成した硬化剤であるプレポリマーと主剤であるアクリルポリオールからなる塗料組成物から形成された硬化塗膜は耐水性、耐候性に劣るという欠点を有する。またポリエーテル系ポリオールとしてはエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドの重合体または共重合体、さらにテトラヒドロフランの重合体であるポリテトラメチレングリコール等が使用されているが、このようなポリエーテル系ポリオールと脂肪族または脂環族ジイソシアネートから合成したプレポリマーを硬化剤とする塗料組成物から硬化塗膜を形成することができたとしても、エーテル結合の

ため酸化劣化しやすく、耐候性、耐熱性が悪いという欠点がある。さらにその他のポリオールとして、ポリブタジエン系ポリオール、ひまし油系ポリオール等があるが、これらのポリオールと脂肪族または脂環族ジイソシアネートから合成したプレポリマーは、アクリルポリオールとの相溶性が悪く、また耐候性にも欠点を有する。

これに対して、本発明において使用する共重合ラクトンポリオールは上記のような欠点がなく、脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートと組み合わせて使用することにより、ポリエーテル系ポリオールでは得られない耐候性、耐熱性を損なうことなく、機械的特性に極めて優れ、かつ、光沢保持率の優れた硬化塗膜を形成することができるという特徴を有する。

一方、単独の環状ラクトン化合物から得られるラクトンポリオールを用いてプレポリマー化した硬化剤は、ポリオールの結晶化により白濁するという問題がある。さらに、このポリオールを使用したアクリルポリオールとから形成された硬化塗膜においては、光沢が悪化すると共に低温での屈曲性が低くなるという問題がある。

本発明における数平均分子量とは共重合ラクトンポリオールの水酸基価を測定し、数平均分子量= $(56.11 \times N \times 1000) / \text{水酸基価}$ により求めた値である。

水酸基価はJIS K-1557の6.4に準じて測定された値である。

Nは開始剤である少なくとも2個の活性水素基を有する低分子量化合物の活性水素基の数である。

本発明に用いる共重合ラクトンポリオールは、 ε -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン化合物を少なくとも2個の活性水素基を有する低分子量化合物を開始剤として、触媒の存在下に開環重合して得ることができる。開始剤としては、分子量が1000以下、好ましくは500以下、更に好ましくは200以下であり、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブ

タンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコールやトリメチロールプロパン、グリセリン等の3価アルコール、トリエタノールアミンまたはペンタエリスリトール等の少なくとも1種類が用いられる。硬化塗膜の架橋密度を上げたい場合は、3官能以上の開始剤が好ましい。

触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等の有機チタン系化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、塩化第1スズ臭化第1スズ等のスズ系化合物が用いられる。混合ラクトンの開環重合はN₂ガス雰囲気下で、 ϵ -カプロラクトンや δ -バレロラクトンのような環状ラクトン化合物の混合物と上記の開始剤を所望の分子量になるようにモル比を設定し、さらに混合環状ラクトン化合物に対して重量基準で触媒を0.1～100ppm添加し、150～200℃の温度で4～10時間反応させることによって共重合ラクトンポリオールが得られる。

使用可能な環状ラクトン化合物としては、 ϵ -カプロラクトンや δ -バレロラクトンの他、トリメチル- ϵ -カプロラクトン、ブチロラクトン、ラウロラクトン、カプリロラクトン等が挙げられる。通常は、最も入手し易い ϵ -カプロラクトンと前記 ϵ -カプロラクトン以外のラクトン化合物、たとえば、 δ -バレロラクトンと組みあわせて使用する。

両者の比率は、第1のラクトン化合物/第2のラクトン化合物がモル比で1/5/85～85/10、好ましくは20/80～80/20、より好ましくは3/0/70～70/30である。この比率が範囲外であると硬化剤や硬化塗膜に渦りが生じ、塗膜の外観が悪くなるので好ましくない傾向を示す。第1のラクトン化合物および第2のラクトン化合物の他、第3のラクトン化合物を少量加えてもよい。

ンポリオールと脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートの反応は下記のような条件で行われる。

反応温度は、常温20～200℃の範囲、好ましくは80～140℃の範囲である。反応温度が20℃より低い場合は反応の完結に長時間を要し、逆に200℃を超える反応温度では望ましくない副反応が生じてプレポリマーの粘度が上昇したり、生成するプレポリマーに著しい着色が生じることがあるので、好ましくない。反応は、無溶媒で行ってもよいし、イソシアネート基に不活性な任意の溶媒を用いて行ってもよい。さらに、必要に応じてイソシアネート基と水酸基の反応を促進するための触媒を用いてもよい。

反応に際して、ジイソシアネートと共に重合ラクトンポリオールの当量比は重要でNCO/OH当量比で5～20を選ぶことが好ましい。この当量比が5より小さい場合はジイソシアネートと共に重合ラクトンポリオール間に逐次付加重合が起こり、高分子量体が生成するためプレポリマーの粘度が上昇し好ましくない。さらにNCO/OH当量比が5より小さい条件で得られたプレポリマーは、主剤であるアクリルポリオールとの相溶性が良くない傾向を示すのみならず塗膜の伸展性にも好ましくない影響を与える。またNCO/OH当量比が20より大きいと未反応のジイソシアネートを除去するために長時間を要し、生産性が悪くなるため好ましくない。

本発明においては、反応終了後、反応混合物中の未反応のジイソシアネートを例えば薄膜蒸発装置、もしくは、溶剤抽出装置等を用いて回収する必要がある。

この未反応のジイソシアネートの回収はできるだけ完全に行い、プレポリマー中に含まれる未反応のジイソシアネートの量はプレポリマーに対して0.7重量%以下にすることが望ましい。これ以上の未反応のジイソシアネートが残存していると、プレポリマー中に含まれるジイソシアネートの蒸気に起因する毒性、刺激性等が問題となるからである。

本発明のプレポリマーであるポリウレタン塗料用硬化剤はポリウレタン塗料の主剤、好ましくはアクリルポリオール（アクリル重合体）と組み合わせて使用され、硬化後に形成される塗膜は、伸展性を有し、かつ低温での可とう性、耐水性、耐候性に優れる。アクリルポリオールとしては、従来、ポリイソシアネート硬化型アクリルウレタン塗料に用いられていたものをそのまま用いることができる。

本発明のプレポリマーであるポリウレタン塗料用硬化剤と組み合わせて使用されるアクリルポリオールは加熱装置、攪拌機、注入装置などを備えたアクリル重合体製造装置を用いて、通常は適当な溶媒の存在下に溶液重合法で製造される。

上記アクリルポリオールの製造に用いられるラジカル重合性不飽和モノマーの代表例を示せば次の通りである。

水酸基含有アクリル系モノマーとして、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメククリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートおよびそれらのラクトン付加物などが挙げられる。これらの水酸基含有アクリル系モノマーの一種又は二種以上と下記各種のラジカル重合性不飽和モノマーの1種以上とをラジカル共重合させることによりアクリルポリオール（アクリル重合体）が得られる。

ラジカル重合性不飽和モノマーの中で、アクリル酸又はメククリル酸のエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メククリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メククリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメククリル酸のC₁～₁₃アルキル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル

酸のアルコキシアルキルエステル；グリシジルアクリレート又はグリシジルレメタクリレートと C₃～₁₈モノカルボン酸化合物（例えば酢酸、プロピオン酸、オイレン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、p-t-ブチル安息香酸等）との付加物、カージュラ E-10 とアクリル酸等の不飽和酸との付加物などが挙げられる。ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。さらに、グリシジル基含有ビニル系モノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。アクリル酸又はメタクリル酸のアミドとしては、例えば、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-プトキシメチルアクリルアミドなどが挙げられる。アルコキシシラン基を有するエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、1-メタクリロキシトリメトキシシランなどが挙げられる。

その他、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。

これらのラジカル重合性不飽和モノマーは所望の樹脂物性に応じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、あるいは 2 種又はそれ以上組合させて使用することができる。

上記の水酸基含有アクリル系モノマーとラジカル重合性不飽和モノマーの共重合は公知の方法に従い、例えば溶液重合法で行うことができる。重合は一般に、上記 2 種またはそれ以上のモノマー成分を適当な溶媒中で重合触媒の存在下に、通常 40～170℃の反応温度において、4～10 時間反応させることにより行なうことができる。

また、重合触媒としては、例えばアゾ系化合物、パーオキサイド系化合物、ジアゾ化合物、レドックス系等の通常のラジカル重合用の開始剤を使用することができる。

こうして得られるアクリルポリオールのガラス転移点 (Tg) は、通常の自動車の補修用塗料にも用いることを考慮して、30～100°Cの範囲のものを使用することが望ましい。

ここでアクリルポリオールの Tg は、各ホモポリマーの Tg (°C) より下記の式で計算したものである。主なホモポリマーの Tg は、Polymer Handbook (2nd Edition, A Wiley Interscience 社刊) に掲載されている。

$$Tg \text{ (°C)} = \frac{1}{\frac{WA}{TgA+273} + \frac{WB}{TgB+273} + \dots} - 273$$

WA、WB・・・；アクリルポリオール中のモノマー A およびモノマー B ・・・の重量%

TgA、TgB ・・・；モノマー A、モノマー B ・・・の各ホモポリマーの Tg (°C)

Polymer Handbook にホモポリマーの Tg が与えられていないモノマーを用いた場合のアクリルポリオールの Tg は、ディラトメトリー法により実測して得られる。

また、本発明のプレポリマーであるポリウレタン塗料用硬化剤と組合わせて使用されるアクリルポリオールは、樹脂基準で水酸基価が 10～150 (KOH mg/g) のものが望ましい。樹脂基準で水酸基価が 10 より低いアクリルポリオールは、塗膜中の架橋密度が小さく耐溶剤性等に好ましくない影響がある。また水酸基価が 150 よりより大きいアクリルポリオールを用いると塗膜の伸展性に好ましくない影響を与える。

なお水酸基価は J I S K-1557 の 6. 4 に準じて測定することができる。上記アクリルポリオールは市販のものを使用することもできる。市販のアクリ

ルポリオールとしては、アクリディク A-801、アクリディク A-802（大日本：イシキ化学（株）製、商品名）、ヒタロイド 3008、ヒタロイド 3083 [日立化成（株）製、商品名]、コータックス LH-601、コータックス LH-603 [東レ（株）製、商品名] 等がある。

本発明のプレポリマーであるポリウレタン塗料用硬化剤と前述のアクリルポリオールとを配合し、被塗装物に塗布後硬化させることにより伸展性に優れた塗膜が得られる。アクリルポリオールと硬化剤の混合比は、NCO/OH 当量比が 0.5 ~ 2.0 が好ましい。すなわち、NCO/OH 当量比が 0.5 未満の場合は耐候性や耐溶剤性の点において好ましくない結果を与え、一方、2.0 を超えると乾燥性において満足し得る結果が得られない場合がある。また必要に応じてトリエチルアミン、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、ジラウリル酸ジーニーブチルスズ等硬化促進触媒を加えることができる。

実施例

以下、実施例および比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

<製造例 1>

攪拌機、温度計、分水器および窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、 ϵ -カプロラクトン 510 重量部と δ -バレロラクトン 278 重量部、および開始剤としてトリメチロールプロパン（TMP）212 重量部を仕込み、窒素気流下に 180°C で開環共重合反応を 6 時間行なった。残留している 2 種類のラクトン化合物の含有率が 2 種類のラクトン化合物の合計量基準で 2 重量% 以下になったのを確認の後、真空ポンプにより徐々に真空中度を上げ、残留している 2 種類のラクトン化合物の含有率が 1 重量% 以下に低下するまで除去した。このようにして水酸基価 336.1 KOHmg/g、酸価 0.06 KOHmg/g、水分含有率 0.005 重量%、25°C 粘度 1120 mPa·s、数平均分子量 500、液状の共重

合ラクトンポリオールを得た。

＜製造例 2～13＞

ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、およびトリメチロールプロパンの仕込み量を表1および表2に示されている数値に変更した以外は製造例1と同様の方法で共重合ラクトンポリオールを得た。また、得られた共重合ラクトンポリオールの性状も併せて表1および表2に示した。

表1

| | 製造例 1 | 製造例 2 | 製造例 3 | 製造例 4 | 製造例 5 | 製造例 6 | 製造例 7 |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ϵ -カプロラクトン(CL) | 510 | 548 | 587 | 609 | 463 | 712 | 193 |
| δ -バレロラクトン(VL) | 278 | 320 | 342 | 355 | 405 | 156 | 675 |
| 開始剤(TMP) | 212 | 133 | 71 | 35 | 133 | 133 | 133 |
| 官能基数 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| CL/VLモル比 | 60/40 | 60/40 | 60/40 | 60/40 | 50/50 | 80/20 | 20/80 |
| 共重合ラクトンポリオールの数平均分子量 | 500 | 800 | 1500 | 3000 | 800 | 800 | 800 |
| OH価 | 336.1 | 210.2 | 112.2 | 56.3 | 210.5 | 210.7 | 210.1 |
| 酸価 | 0.06 | 0.08 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.05 |
| 水分 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.006 | 0.08 | 0.06 | 0.08 |
| 粘度(25°C, mPas) | 1250 | 1330 | 1950 | 4450 | 1350 | 1370 | 1350 |
| 外観 | 液状 |

表 2

| | 製造例 8 | 製造例 9 | 製造例 10 | 製造例 11 | 製造例 12 | 製造例 13 |
|-------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ϵ -カプロラクトン(CL) | 790 | 98 | 630 | 476 | 697 | 875 |
| δ -バノロラクトン(VL) | 77 | 770 | 344 | 259 | — | — |
| 開始剤(TMP) | 133 | 133 | 27 | 265 | 303 | 125 |
| 官能基数 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| CL/VLモル比 | 90/10 | 10/90 | 60/40 | 60/40 | 100/0 | 100/0 |
| 共重合ラクトンポリオールの数平均分子量 | 800 | 800 | 4000 | 400 | 350 | 800 |
| OH価 | 210.3 | 210.3 | 39.8 | 420.8 | 480.9 | 211.0 |
| 酸価 | 0.07 | 0.06 | 0.08 | 0.08 | 0.05 | 0.06 |
| 水分 | 0.06 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.006 |
| 粘度(25°C, mPas) | — | — | 7500 | 1330 | 1650 | — |
| 外観 | ペースト | ペースト | 液状 | 液状 | 液状 | ペースト |

註：表 1 および 2 における官能基数は本発明でいう開始剤の活性水素基数と同義である。

[実施例 1]

攪拌機、温度計、分水器および窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 883 g、製造例 1 で得た共重合ラクトンポリオール 117 g を仕込み、攪拌しながら 80°C で約 1 時間反応させた。得られた反応液を薄膜蒸発器で、壁面温度 160°C、減圧度 1 mmHg の条件で蒸発させ未反応の HMDI を除去して淡黄色透明なポリウレタン硬化剤 220 g を得た。この硬化剤の NCO 含有率は 12.2 重量% であった。

[実施例 2～7]

ヘキサメチレンジイソシアネートの仕込み量および使用したポリオールとその仕込み量を表 3 に示した数値に変更した以外は実施例 1 と同様の方法でポリウレタン硬化剤を得た。この硬化剤の性状を併せて表 3 に示した。

[比較例 1 ~ 6]

ヘキサメチレンジイソシアネートの仕込み量および使用したポリオールとその仕込み量を表4に示した数値に変更した以外は実施例1と同様の方法でポリウレタン硬化剤を得た。この硬化剤の性状を併せて表4に示した。

表 3

表 4

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|---------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 使用したポリオール | 製造例 8 | 製造例 9 | 製造例 10 | 製造例 11 | 製造例 12 | 製造例 13 |
| HMDI仕込み量(g) | 825 | 825 | 472 | 904 | 915 | 826 |
| ポリオール仕込み量(g) | 175 | 175 | 528 | 96 | 85 | 174 |
| NCO/OH当量比 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| 反応温度(℃) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 反応時間(分) | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| 薄膜蒸発器壁温(℃) | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 |
| 蒸発器圧力(mmHg) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 硬化剤収量(g) | 252 | 255 | 532 | 195 | 187 | 256 |
| 硬化剤NCO含有率 量(重量%) | 8.5 | 8.3 | 2.5 | 12.5 | 13.3 | 8.7 |
| 硬化剤外観 | 濁り | 濁り | 透明 | 透明 | 透明 | 濁り |
| 硬化剤粘度(25℃, mPas) | 4850 | 4800 | 52000 | 5500 | 7700 | 4900 |
| 遊離HMDI(重量%) | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |

[応用例 1～7] および [参考例 1～6]

実施例 1～7 および比較例 1～6 で作製したポリウレタン硬化剤を希釈溶剤
(酢酸エチル：酢酸ブチル：トルエン：キシレン：酢酸セロソルブ = 20 : 30
: 30 : 15 : 5 重量%) およびアクリルポリオール (アクリディック A-80
1、OH 値 : 50 KOHmg/g、Tg : 70℃、大日本インキ化学社製) を表
5 に示す割合で混合し塗料組成物を得た。

この塗料組成物を用いて種々の比較試験を行った。その結果を表 5 および表 6
にそれぞれ示す。

表 5

| | 応用例 1 | 応用例 2 | 応用例 3 | 応用例 4 | 応用例 5 | 応用例 6 | 応用例 7 |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 対応硬化剤 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 |
| 硬化剂量(g) | 8.3 | 10.8 | 16.4 | 28.4 | 10.6 | 10.9 | 10.5 |
| アクリレ イックA-801(g) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| NCO/OH当量比 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 希釈溶剤 | 8.3 | 10.8 | 16.4 | 28.4 | 10.6 | 10.9 | 10.5 |
| アクリルポ リオールとの相溶性 ①) | 良好 |
| 塗膜外観 ②) | 透明 |
| 可使時間(時間) ③) | 32-46 | 32-46 | 50-64 | 45-58 | 32-46 | 32-46 | 32-46 |
| 鉛筆硬度 ④) | 2B | 2B | 3B | 5B | 2B | 2B | 2B |
| 破断伸度(%) ⑤) | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 破断強度(MPas) ⑥) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 低温屈曲性 ⑦) | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 低温衝撃性 ⑧) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 光沢保持率 ⑨) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

表 6

| | 参考例 1 | 参考例 2 | 参考例 3 | 参考例 4 | 参考例 5 | 参考例 6 |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 対応硬化剤 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
| 硬化剂量(g) | 11.0 | 11.3 | 37.4 | 7.5 | 7.0 | 10.8 |
| アクリデイックA-801(g) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| NCO/OH当量比 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 希釈溶剤 | 11.0 | 11.3 | 37.4 | 7.5 | 7.0 | 10.8 |
| アクリルポリオールとの相溶性 ¹⁾ | 良好 | 良好 | 不良 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 塗膜外観 ²⁾ | やや濁り | やや濁り | 白濁 | 透明 | 透明 | やや濁り |
| 可使時間(時間) ³⁾ | 32-46 | 32-46 | >500 | 24-36 | 24-36 | 32-46 |
| 鉛筆硬度 ⁴⁾ | 2B | 2B | >6B | H | H | 2B |
| 破断伸度(%) ⁵⁾ | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| 破断強度(MPa ^s) ⁶⁾ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| 低温屈曲性 ⁷⁾ | △ | △ | ○ | × | × | △ |
| 低温衝撃性 ⁸⁾ | △ | △ | ○ | × | × | △ |
| 光沢保持率 ⁹⁾ | × | × | × | ○ | ○ | × |

- 1) アクリルポリオールとの相溶性：目視による。
- 2) 塗膜外観 (クリア一塗膜、膜厚 50 μm)：目視による。
- 3) 可使時間：20°C、65%RHにおけるゲル化時間。
- 4) 鉛筆硬度：JIS K6400、6.14 (基材：鋼板、20°C×7日後) に準ずる。
- 5) 破断伸度：JIS K6301に準ずる。
○ : > 50%、△ : 10 ~ 50%、× : < 10%
- 6) 破断強度：JIS K6301に準ずる。
○ : > 2000 MPa·s、△ : 1000 ~ 2000 MPa·s、
× : < 1000 MPa·s
- 7) 低温屈曲性：1/2インチ マンドレル (-30°C) JIS K5400

6. 16 (基材: 市販の自動車用バンパー、厚み 3 mm)

○: 良好、△: 良い、×: クラック発生

8) 低温衝撃性: デュポン式 (-30°C) 1/2インチ×500g×500m
m (基材: 市販自動車バンパー、厚み 3 mm)

○: 良好、△: 良い、×: クラック発生

9) 光沢保持率: サンシャイン ウエザオメーター、温度 63±3°C、降雨
12分/60分×100時間、暴露後 JIS K28741に準じて測定。

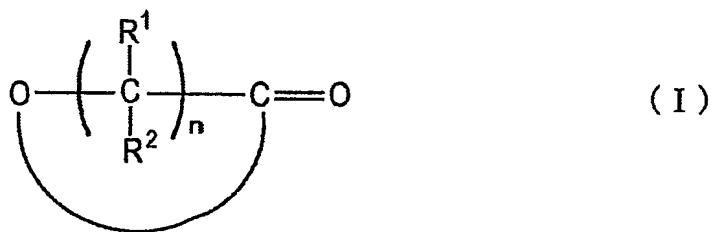
○: >80%、△: 50~80%、×: <50%

産業上の利用可能性

本発明によれば、高い機械的強度、特に低温での屈曲性や耐衝撃性が高く、光沢保持率も優れる硬化塗膜を形成することができる2液型のポリウレタン塗料用硬化剤を提供することができる。従来のような単独の環状ラクトン化合物から得られるラクトンポリオールを用いた2液型のポリウレタン塗料から形成される硬化塗膜においては、このような優れた特性は得られない。

請求の範囲

1. 脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートと分子内に少なくとも2個の活性水素基を有するポリエステルポリオールとをNCO/OH当量比5～20で反応させ、次いで、未反応の脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートを除去するポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法において、前記ポリエステルポリオールが少なくとも2個の活性水素基を有する低分子量化合物を開始剤として下記一般式(I)



(式中、n個の各R¹およびR²は互いに同一または異なっていてもよく、Hまたは炭素数1～4のアルキル基を表し、3≤n≤7である)

で表される環状ラクトン化合物の少なくとも2種類を開環共重合させて得られる共重合ラクトンポリオールを使用することを特徴とするポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法。

2. 前記一般式(I)で表される環状ラクトン化合物がε-カプロラクトンおよびδ-バレロラクトンであり、その割合がモル比で80/20～20/80である請求項1に記載のポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法。

3. 前記共重合ラクトンポリオールの分子量が500～3000である請求項1または2に記載のポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法。

4. 前記開始剤がエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペン

チルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、およびペンタエリスリトールからなる群から選ばれる少なくとも1種類からなる請求項1から3のいずれかに記載のポリウレタン塗料用硬化剤の製造方法。

5. 請求項1から4のいずれかに記載の製造方法で得られたポリウレタン塗料用硬化剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' C08G18/42, C09D175/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' C08G18/00-18/87, C09D175/00-175/16, C08G63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 61-28518 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 08 February, 1986 (08.02.86), Claims; page 3, lower left column, line 18 to lower right column, line 5 (Family: none) | 1-5 |
| Y | JP 60-197717 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 October, 1985 (07.10.85), Claims; page 2, lower right column, line 4 to page 3, upper left column, line 17; page 4, lower right column, lines 1 to 8; page 5, lower left column; table ; page 6; tables 1, 2 & DE 3426875 A1 & US 4551518 A1 | 1-5 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "&" document member of the same patent family |

Date of the actual completion of the international search
22 December, 2004 (22.12.04)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2005 (18.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 4-50277 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 February, 1992 (19.02.92), Claims 1, 2 (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 8-127638 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), Claim 1; Par. Nos. [0008], [0013], [0019], [0023] (Family: none) | 1-5 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08G 18/42, C09D175/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08G 18/00- 18/87,
C09D175/00-175/16,
C08G 63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリーエ | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP 61-28518 A (旭化成工業株式会社) 1986. 02. 08 特許請求の範囲、第3頁左下欄第18行-右下欄第5行 (ファミリーなし) | 1-5 |
| Y | JP 60-197717 A (株式会社クラレ) 1985. 10. 07 特許請求の範囲、第2頁右下欄第4行-第3頁左上欄第17行、第4頁 右下欄第1-8行、第5頁左下欄表、第6頁第1表、第2表 & DE 3426875 A1 & US 4551518 A1 | 1-5 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 12. 2004

国際調査報告の発送日

18. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J 3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| A | JP 4-50277 A (旭化成工業株式会社) 1992. 02. 19 特許請求の範囲1, 2 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 8-127638 A (ダイセル化学工業株式会社) 1996. 05. 21 請求項1, [0008], [0013], [0019], [0023] (ファミリーなし) | 1-5 |